

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 （ 学 術 ）	氏名	川 人 浩 司
学位授与の要件	学位規則第4条第1・②項該当		
論 文 題 目 Electrochemical Properties of $\text{MgH}_2$ and $\text{TiH}_2$ for All-Solid-State Lithium Ion Batteries （全固体リチウムイオン電池における $\text{MgH}_2$ と $\text{TiH}_2$ の電気化学特性）			
論文審査担当者			
主 査	教 授	小 島 由 継	
審査委員	教 授	高 畠 敏 郎	
審査委員	教 授	鈴 木 孝 至	
審査委員	総合科学研究科准教授	市 川 貴 之	
〔論文審査の要旨〕  <p>リチウムイオン電池は高いエネルギー密度を有するものの、特に電力貯蔵用電池として利用する場合、更なる高容量化が必要とされている。水素化物はコンバージョン反応（水素化物とリチウムイオンの電気化学反応）によりリチウムを吸蔵（放電）し、従来の炭素系材料に比べ高容量の負極材料として期待されるため研究が進められている。一方でリチウムイオン電池には有機液体電解質が利用されているが、短絡時発火の危険性が問題である。その対策の一つとして固体電解質の利用が検討されている。種々の固体電解質の中でも <math>\text{LiBH}_4</math> は <math>120^\circ\text{C}</math> 以上で優れたリチウムイオン伝導性を示すものの、<math>\text{LiBH}_4</math> を固体電解質として用いたリチウムイオン電池の研究はされてこなかった。</p> <p>本論文の著者は、固体電解質を用いたリチウムイオン電池における水素化物の充放電メカニズム解明を目的とし、下記の研究を行った。</p> <p>論文の詳細は以下のとおりである。</p> <p>第1章では、リチウムイオン電池についてこれまでの研究の背景を述べ、第2章では本研究の目的が記述されている。第3章で試料の調製方法及び実験方法が詳細に述べられている。特に、充放電測定、粉末 X 線回折測定、X 選光電子分光分析、赤外分光分析が要領良く記述されている。第4章が本論文の骨子であり、実験結果及び考察が詳細に記述され、第5章では実験成果のまとめが述べられている。</p> <p>4.1 では負極材料として水素化マグネシウム（<math>\text{MgH}_2</math>）を用い、そのコンバージョン反応による充放電特性（充電容量、放電容量）に関して、充放電測定装置を用いて評価し、X 線回折測定の相同定により生成物を確認した。これまでに液体系電解質を用いた <math>\text{MgH}_2</math> の充放電特性について報告されているが、初期充放電容量（可逆容量）は <math>1500\text{mAh/g}</math> と大きいものの、サイクル特性（容量維持率）は 10 サイクル後 13% と低い値を示した。</p>			

本研究では固体電解質として  $\text{LiBH}_4$  を用い、 $\text{MgH}_2$  の充放電特性を評価した。その結果、初期可逆容量は同程度であるものの、サイクル特性は 50 サイクル後約 60% と 4 倍以上に向上した。 $\text{LiBH}_4$  にはリチウムイオン伝導体としての機能以外にも、 $\text{MgH}_2$  との間で水素交換するため十分な速度で電気化学反応が進行したものと考えられた。また、充放電電圧の幅を狭くするほどサイクル特性は向上した。これは、充放電による反応生成物の種類が少ないことと関係しているものと考えられた。

4.2 では水素化マグネシウムに比べ容量は減少するものの平衡電位 ( $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) が低い水素化チタン ( $\text{TiH}_2$ ) を負極材料として用い、そのコンバージョン反応による充放電特性と生成物を評価した。これまでに液体系電解質を用いた  $\text{TiH}_2$  の充放電特性について、初期充放電容量 (可逆容量) は  $100\text{mAh/g}$  と少ないことが報告されている。固体電解質として  $\text{LiBH}_4$  を用い、 $\text{TiH}_2$  の充放電特性を評価した。その結果、初期可逆容量は  $1000\text{mAh/g}$  以上と 10 倍以上、50 サイクル後のサイクル特性は約 80% となった。この場合、 $\text{MgH}_2$  に比べより高速な水素交換反応が関与しているものと考えられた。

第 5 章ではこれまでに得られた結果を総括している。

以上のように本論文の著者はリチウムイオン電池において  $\text{LiBH}_4$  を固体電解質として用い、 $\text{MgH}_2$  や  $\text{TiH}_2$  のコンバージョン反応により充放電特性の評価を行い、初期容量やサイクル特性が従来の液体系電解質を用いた場合に比べ大きく向上することを示した。また、充放電時の生成物を明らかにし、充放電電圧の幅を狭くすることでサイクル特性がさらに向上することを見出した。故に、本論文の著者は博士 (学術) の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判断する。